

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
23. AUGUST 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 947 702

KLASSE 12i GRUPPE 101

INTERNAT. KLASSE C 01b —

M 23800 IVa/12i

Dr. Vollprecht Stein, Frankfurt/M., und Rudolf Joppen, Frankfurt/M.
sind als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt/M.

Verfahren zur Herstellung borhaltiger Metallhydride

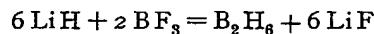
Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 16. Juli 1954 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 23. Februar 1956
Patenteilung bekanntgemacht am 2. August 1956

Einige Alkaliborhydride sind seit mehreren Jahren als selektive Hydrierungsmittel in der organischen Chemie bekannt, und ihre Anwendung ist zu diesem Zweck in mehreren Veröffentlichungen beschrieben worden. Einer allgemeineren Anwendung des vorzugsweise interessanten Lithiumborhydrids stand bisher die Schwierigkeit seiner Reindarstellung und der damit verbundene, verhältnismäßig hohe Preis entgegen.

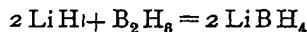
Es sind daher mehrere Verfahren zur Darstellung von z. B. Lithium- oder Natriumborhydrid bekanntgeworden, die entweder von Alkalihydrid

und Borhalogenid, insbesondere Borfluorid oder -chlorid ausgehend und in einstufigen Verfahren mit oder ohne Anwendung von Druck oder in einem zweiphasigen Verfahren mit Anwendung von Druck Alkaliborhydrid liefern oder die über organische Borverbindungen als Zwischenprodukte gleichfalls zum Alkaliborhydrid führen. Allen diesen Verfahren haften jedoch erhebliche Mängel an, wie z. B. die Notwendigkeit der Verwendung teurer und komplizierter Apparaturen oder undurchsichtige Reaktionsführungen, die zumeist sehr geringe Ausbeuten zur Folge haben.

Ein neuerer Vorschlag geht dahin, im Falle von Lithiumborhydrid die Reaktion zwischen Alkalihydrid und Borfluorid zweistufig zu führen, wobei bei Herstellung von Lithiumborhydrid in erster 5 Stufe nach der Gleichung



Diboran gebildet wird, das mit einem vorzugsweise vierfachen Überschuß an Lithiumhydrid in 10 zweiter Stufe unter Lithiumborhydridbildung nach der Gleichung



reagiert. Das überschüssige Lithiumhydrid wird 15 zusammen mit dem Katalysator in die erste Stufe zurückgeführt.

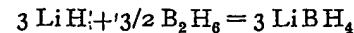
Allen diesen Verfahren haften Nachteile an, wie z. B. zu geringe Ausbeute, undurchsichtiger Reaktionsverlauf, Auftreten von Störreaktionen, Notwendigkeit teuerer Katalysatoren, Anwendung von erhöhtem Druck und entsprechenden kostspieligen Apparaturen, Filtration größerer Mengen von höchst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen oder ungleichmäßige Umsetzungsgeschwindigkeit, die z. B. zu Diboranverlusten führen kann.

Es wurde nun gefunden, daß alle diese Nachteile vermieden werden können, wenn man das Metallborhydrid aus Metallhydrid und Diboran herstellt und dabei das Diboran aus Metallborhydrid und 30 Borhalogenid gewinnt und hierfür laufend einen Teil des gebildeten Metallborhydrids verwendet. Obgleich es ein Umweg zu sein scheint, das gebildete Metallborhydrid für die Diboranherstellung einzusetzen und nicht das Diboran aus Metallhydrid und Borhalogenid darzustellen, hat es sich erwiesen, daß man wesentlich gleichmäßigeren Reaktionsverlauf, bessere Ausbeute und größere Reinheit des Metallborhydrids erhält und daß die Reaktion besser beherrscht wird.

Das Verfahren sei für die Herstellung von z. B. Lithiumborhydrid an dem in der Abbildung dargestellten Schema näher erläutert. Zur Durchführung des Verfahrens wird eine Folge von gleichartig ausgebildeten Reaktionsgefäßen benutzt, von denen jedes mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Zulaufmöglichkeit für Bortrihalogenid, Rückflußkühler sowie gegebenenfalls Kühl- und Heizvorrichtung und Einleitungsvorrichtung für ein Spülgas versehen ist. Diese Gefäße sind so hintereinandergeschaltet, daß jeweils in einem Gefäß aus Alkaliborhydridlösung und Bortrihalogenid Diboran entwickelt und über den Rückflußkühler in das nächste Gefäß eingeleitet werden kann.

Die Arbeitsweise geht aus der schematischen Abb. 1 hervor. Zur Einleitung der Reaktion wird zunächst in dem Gefäß I aus einer Lithiumborhydridlösung in Äther durch Umsetzung mit Bortrihalogenid Diboran entwickelt und dieses in das Gefäß II eingeleitet. Dieses enthält eine ätherische 55 Suspension von Lithiumhydrid und ist über einen Rückflußkühler mit dem Gaseinleitungsrohr des Gefäßes III verbunden. In den Gefäßen III bis V befinden sich beispielsweise je 3 Mole Lithium-

hydrid. Das im Gefäß I entwickelte Diboran genügt, um das Lithiumhydrid des Gefäßes II zu 65 Lithiumborhydrid zu binden. Da mit so viel Bortrihalogenid gearbeitet wird, daß $\frac{1}{3}$ mehr Diboran gebildet wird, als im Gefäß II für die Lithiumborhydridherstellung nach der Gleichung



verbraucht wird, wird das übrige Diboran in das Gefäß III weitergeleitet und bildet mit $\frac{1}{3}$ des darin vorgelegten Alkalihydrids Alkaliborhydrid.

Nun wird in das Gefäß II so viel Borhalogenid eingeleitet, daß wieder aus der Gesamtmenge des Lithiumborhydrids $\frac{1}{2} \text{B}_2\text{H}_6$ gebildet werden. Von diesen wird im Gefäß III nur die Hälfte für die restliche Umsetzung des Lithiumhydrids verwandt, und die übrige Hälfte setzt $\frac{1}{2}$ des Lithiumhydrids des Gefäßes IV um. Nun wird im Gefäß III das gesamte Lithiumborhydrid mit Borhalogenid zu Diboran umgesetzt, und dieses Diboran genügt, um das letzte Drittel des Lithiumhydrids im Gefäß IV und das gesamte Lithiumhydrid im Gefäß V in 85 Lithiumborhydrid umzusetzen.

Durch diese drei Reaktionsfolgen ist also bei praktisch vollständigem Umsatz $\frac{1}{4}$ des eingesetzten Lithiumhydrids in Form von Lithiumborhydrid gewonnen worden und das für die nächstfolgende Reaktion benötigte Lithiumborhydrid zur Diboranherstellung wiedergewonnen worden.

Die am Beispiel der Herstellung von Lithiumborhydrid geschilderte Arbeitsweise kann auch zur Herstellung anderer borhaltiger Hydride solcher Metalle verwendet werden, die salzartige Hydride bilden, wie beispielsweise andere Alkaliborhydride, Erdalkaliborhydride, wie z. B. Kalziumborhydrid oder auch Zinkborhydrid, wobei von dem entsprechenden Metallhydrid und einem Borhalogenid 100 ausgegangen wird.

Bei einer solchen erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann zwar nur $\frac{1}{4}$ des entstehenden Metallborhydrids als Produktion abgezogen werden, aber diese Art der Aufteilung der Reaktion erlaubt es, ohne Katalysator und damit ohne Verunreinigung der Reaktionsprodukte und ohne Diboranverluste zu arbeiten. Gleichzeitig erreicht man, daß die Umsetzung mit gleichbleibender Geschwindigkeit nach klar übersehbaren Reaktionsmechanismen verläuft. Während die Diboranherstellung aus Metallhydrid und Bortrihalogenid zunächst mit anfänglich kaum wahrnehmbarer und gegen Ende mit sehr großer Geschwindigkeit verläuft, erfolgt die Entwicklung aus Metallborhydrid und Bortrihalogenid absolut 110 gleichmäßig und kontrollierbar. Außerdem treten bei der Herstellung von Diboran aus Metallhydrid und Borhalogenid sehr viele Nebenreaktionen auf, die den Reaktionsgang unübersichtlich gestalten und durch Störreaktionen die Diboranausbeute stark vermindern können. In unkontrollierbarer Weise werden hierbei teilhalogenierte Borwasserstoffverbindungen gebildet, von denen einige ausgesprochen reaktionshemmend wirken. Solche störende Reaktionen werden vermieden, wenn man 120 für die Gewinnung von Diboran von Metallbor-

hydrid selbst ausgeht und einen Teil der Produktion hierfür verwendet. Zum Anlauf der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann man für die Diboranherstellung im Reaktionsgefäß I von

5 Metallhydrid und Borhalogenid ausgehen und nach einer bekannten Weise einmalig Diboran entwickeln.

Es ist auch möglich, neben dem aus Metallborhydrid entwickelten Diboran von Zeit zu Zeit oder 10 laufend Diboran aus anderen Quellen mitzuverwenden, beispielsweise ein Diboran, das direkt aus Metallhydrid und Borhalogenid, beispielsweise Lithiumhydrid und Borfluorid, gewonnen ist. Dies empfiehlt sich insbesondere, wenn nicht die theoretisch zu erwartende Menge Metallborhydrid erhalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann im halb-
kontinuierlichen Kreislauf geführt werden. Zu
diesem Zweck werden beispielsweise 8 Reaktions-
einheiten kreisförmig hintereinandergeschaltet, wie
20 dies in Abb. II schematisch dargestellt ist. Bei-
spielsweise wird dann in der Einheit I zunächst
Diboran eingeleitet und in den Einheiten 3 und 4
Alkaliborhydrid gewonnen. Es wird dann mit dem
25 aus Einheit 4 entwickelten Diboran in den Ein-
heiten 5 bis 8 gearbeitet und in 7 und 8 Alkaliborhydrid
gewonnen. Das Alkaliborhydrid be-
spielsweise der Einheiten 3 und 7 kann als Pro-
duktion entnommen werden, während das Alkali-

borhydrid der Einheit 8 zur Diboranentwicklung 30 verwendet und in der Einheit I eingesetzt wird.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von borhaltigen Hydriden solcher Metalle, die salzartige 35 Hydride bilden, wie beispielsweise Alkaliborhydride, insbesondere Lithiumborhydrid, aus Metallhydrid und Bortrihalogenid, insbesondere Bortrifluorid, dadurch gekennzeichnet, daß das für die Metallhydridumsetzung benötigte Diboran aus einem Teil der Produktion des Metallborhydrids mit Bortrihalogenid ge- 40 wonnen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem geschlossenen Ring von Reaktionseinheiten Metallborhydrid gebildet und Diboran entwickelt wird. 45

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, da-
durch gekennzeichnet, daß $\frac{3}{4}$ des theoretisch entstehenden Metallborhydrids zur Diboran- 50 entwicklung in den Verfahrensgang genommen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Diboran aus anderer Quelle zusätzlich mitverwendet wird. 55

In Betracht gezogene Druckschriften:
Französische Patentschrift Nr. 1 050 138.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

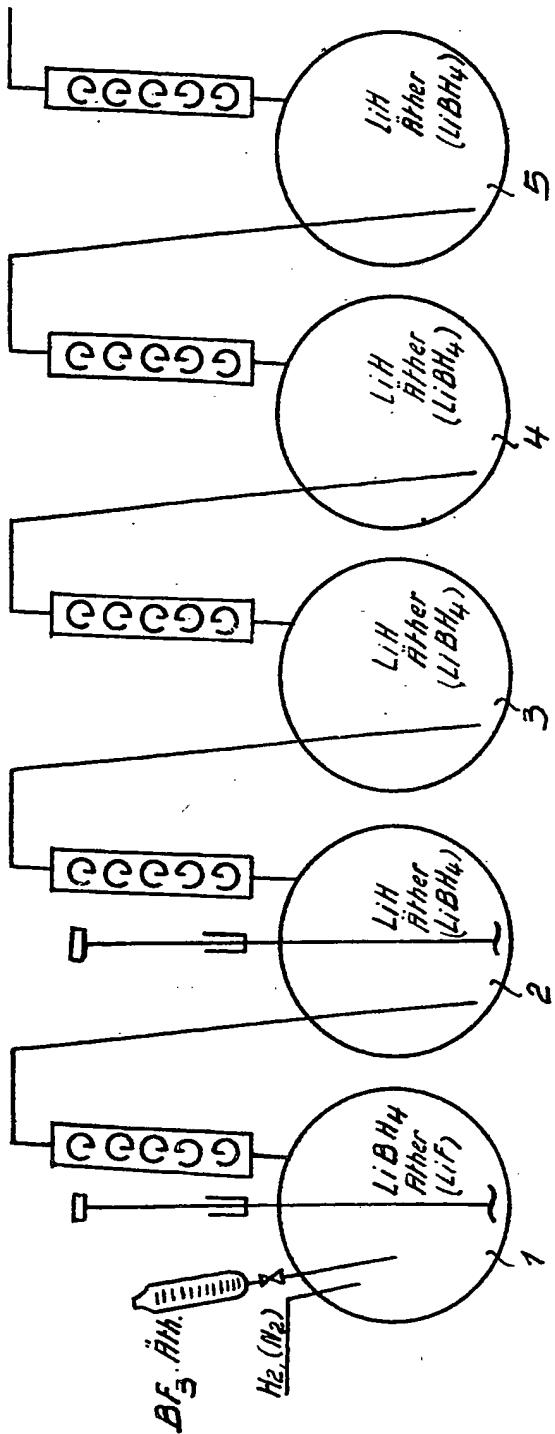


Abb. 1

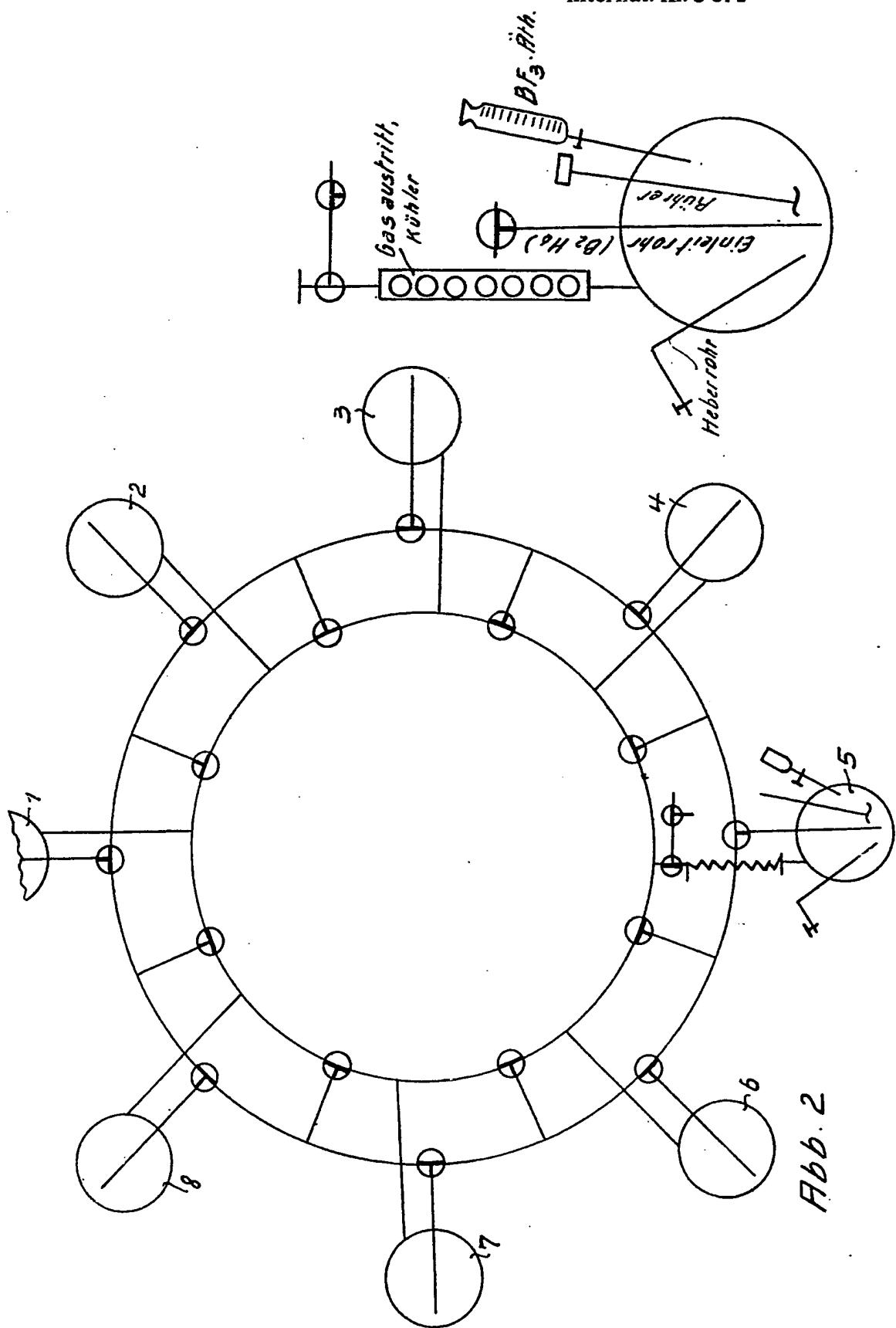


Abb. 2